

⑫ 公表特許公報(A)

平1-501950

⑬ 公表 平成1年(1989)7月6日

⑭ Int.Cl.⁴
C 08 F 10/00
4/64

識別記号
MFG
1:0 1

庁内整理番号
8319-4J

審査請求 未請求
予備審査請求 未請求

部門(区分) 3(3)

(全17頁)

⑮ 発明の名称 触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

⑯ 特 願 昭63-501758

⑰ 翻訳文提出日 昭63(1988)9月22日

⑱ 出 願 昭63(1988)1月27日

⑲ 国際出願 PCT/US88/00222

⑳ 国際公開番号 WO88/05792

㉑ 国際公開日 昭63(1988)8月11日

優先権主張 ㉒ 1987年1月30日 ㉓ 米国(US) ㉔ 011,471
㉕ 1987年12月21日 ㉖ 米国(US) ㉗ 133,052

⑳ 発 明 者 ターナー、ハワード・ウィリアム アメリカ合衆国77598テキサス州ウェブスター、エルダー・グレン 303

㉑ 発 明 者 ラトキー、グリゴリー・ジョージ アメリカ合衆国77062テキサス州ヒューストン、スペース・センタ
ー・プールバード 15900、エヌー2

㉒ 出 願 人 エクソン・ケミカル・パテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イ
ツ・インク スト・リンデン・アベニュー 1900

㉓ 代 理 人 弁理士 山崎 行造 外3名

㉔ 指 定 国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU

特許(内容に変更なし)

特許請求の範囲

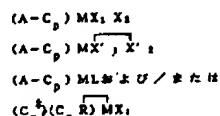
1. (a) 通した溶媒または希釈剤中で、プロトンと反応できる最低一つの置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物から成り、前記金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低一つの第一化合物および、プロトンを与えることができるカチオンと、炭酸の酸素原子を含む、かき高で不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することができるアニオンとから成る最低一つの第二化合物を一階にし、

(b) 第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが前記金属化合物に含まれる前記置換基と反応するのに十分な時間、段階(a)で接触を保持し、

(c) 段階(b)からの直接生成物として、または1つまたはそれ以上の前記置換生成物の分解産物として、活性触媒を回収する。

請求項から成る、触媒の製法。

2. 前記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物が次の一般式によってあらわされ:

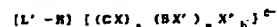


ここで:

Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属; (A-C_p)は(C_p)(C_p⁺)またはC_p-A'-C_p⁺で、C_pおよびC_p⁺は同じかまたは異なる置換または未置換のシクロペンタジエニル基で、任意に2箇の独立的に置換された、または置換されない基であり; A'は第IV-A族の元素を含む共有結合置換基であり; Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアラインリガンドである; X₁およびX₂はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、任意に2箇の低級アルキル置換基または2箇のハイドライド、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され; X₁'およびX₂'は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここでは金属、X₁'およびX₂'は約3乃至約20の炭素原子を含む炭化水素基を形成し; Rは、やはり金属原子に結合したシクロペンタジエニル基の一つの上にある置換基である

請求項1に記載の方法。

3. 前記第二化合物が、次の一般式

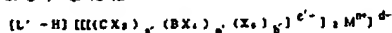


ここで:

L'-HはH⁺、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスフェニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル

基によって置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり；BおよびCはそれぞれ酸素および炭素であり；X、X'およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれる基であり；aおよびbは ≥ 0 の整数で；cは ≥ 1 の整数； $a+b+c=2$ から約8までの偶数の整数；mは5〜約12の範囲の整数である；

および/または



ここで；

L'-HはH⁺、アンモニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり；B、C、M、およびHはそれぞれ酸素、炭素、遷移金属および水素であり；X、X'およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれ；a'およびb'は同じか異なる ≥ 0 の整数であり；c'は ≥ 2 の整数； $a+b'+c'=4$ から約8までの偶数の整数；m'は5から約12までの整数；nは $2c'-n=d$ となるような整数；dは ≥ 1 の整数である

ジエニル) ジルコニウム ジメチル、および [1,3-ビス(トリメチルシリル) シクロペンタジエニル] ジルコニウム ジメチルから成る群から選択される請求項6に記載の方法。

7. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ；



ここで；

L'-HはH⁺、アンモニウムまたは、3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された、任意に3箇置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、Hはそれぞれ酸素、炭素および水素で；a、bは0から2までの整数；cは0から3までの整数； $a+b+c=4$ ；そしてmは9から18までの整数である

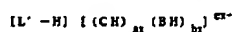
請求項1から請求項4までのいずれかに記載の方法。

8. 前記第二化合物がトリ(n-ブチル)アンモニウム7,1-ジカルバウンデカボレートおよびトリ(n-ブチル)アンモニウムトリデカハイドライド-7,1-カルバウンデカボレートから成る群から選択され、この場合第一化合物が好ましくはビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルであり、かつ/またはL'-HがH⁺、より好ましくは7,1-ジカルバウンデカボラン

の中の一つによってあらわされる請求項1または請求項2に記載の方法。

4. 段階(a)の接触が約-100〜約100度までの範囲の温度で、好ましくは0〜45,000psig(0〜28471 kg/cm²)の圧力下で行われる先行請求項のいずれかに記載の方法。

5. 第二化合物が一般式



によってあらわされ

ここで；

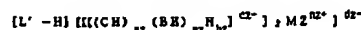
L'-HはH⁺、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ任意に3箇置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり；B、CおよびHはそれぞれ酸素、炭素および水素で；aは0か1で；cは2か1であり； $a+c=2$ ；bは10から18までの整数である。

先行請求項のいずれかに記載の方法。

8. 前記第二化合物がビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドデカボレートおよびトリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカまたは1-カルバドデカボレートから成る群から選択され、前記第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタ

(18)またはオクタデカボラン(22)であり、この場合任意に前記第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルおよびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルから成る群から選択される請求項7に記載の方法。

9. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ；



ここで；

L'-HはH⁺、アンモニウムまたは3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、または3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、HおよびM2はそれぞれ酸素、炭素、水素および遷移金属であり；aは0から2までの整数；bは0から2までの整数；cは2か3；mは9から11までの整数； $a+b+c=4$ ；nおよびdはそれぞれ2と2、または3と1である

請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

10. 前記第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウムビス(ウンデカハイドライド-7,1-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅷ)であり、かつ/または前記第一化合物が1-ビス(シクロペンタジエニル)チタン-3-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス(シクロペンタジエニル)

ル) ジルコン-1- ジメチルシクロプロパン、および1-ビス(シクロペンタジエニル)ハフナ-1- ジメチルシクロプロパン、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(2,1-ジメチル-1,3-ブタジエン)およびビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム(2,1-ジメチル-1,3-ブタジエン)、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニルおよび(ペンタメチルシクロペンタジエニル)(テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルから成る群から選択され;または第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(II)およびN,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)でこの場合好ましくは第一化合物がビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルである請求項9に記載の方法。

11. 2乃至約18の炭素原子を含むα-オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和化合物を、単独で、または1種類またはそれ以上のモノマーと組み合わせ、重合する方法であって、

(a) 約-100℃から約 300℃までの範囲内の温度、約0から約45,000psig(0-28471 kg/cm²)の範囲内の圧力で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを、単独で、または1種類かそれ以上のモノマーと組み合わせる適当な担体、溶媒または

希釈剤中で、先行請求項のいずれかに記載の方法によって、あらかじめ製造した、或いはその場で製造した触媒と、重合の間接触させ、

(b) 段階(a)の接触を少くとも上記オレフィンの一部が重合するのに十分な時間継続し;

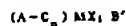
(c) ポリマー生成物を回収する

段階から成る重合方法。

12. 請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の方法により製造される触媒。

13. 請求項11の方法にしたがって製造されるポリオレフィン。

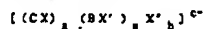
14. 次の一般式



によってあらわされ、

ここで: Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)および

ハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属で;
(A-C_p)は(C_p)⁺(C_p⁻)またはC_p-A'-C_p⁺で、C_pとC_p⁺は同じかまたは異なる置換-または未置換のシクロペンタジエニル基で; A'は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基であり; X₁はハイドライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、B'は次の一般式



ここで:

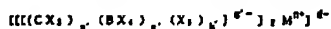
BおよびCはそれぞれ酸素および炭素;

X, X'およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基で;

aおよびbは≥0の整数で; cは≥1の整数;

a+b+cは2から約8までの偶数の整数;

mは5から約23までの範囲の整数; および



ここで:

B, CおよびMはそれぞれ酸素、炭素および遷移金属;

X₁, X₂およびX₃はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され; A'およびb'は同じか異なる≥0の整数; C'は≥2の整数; a'+b'+c'は4から約8までの偶数の整数; m'は5から約12までの整数; nは2c'-n=dとなるような整数; dは≥1の整数である;

のうちの一つの式によってあらわされる適合性非配位性アニオンである

化合物を含む物質組成物。

15. (A-C_p)がビス(ペルアルキル置換-シクロペンタジエニル)で、Xがアルキル基で; B'が(ドデカハイドリド-7,8-ジカルバウンデカボレート)で、Mがジルコニウムであり、ペルアルキル置換シクロペンタジエニル基の各アルキル基が独立にC₁-C₂₀アルキル

基で、アルキル群はC₁-C₂₀アルキル基で、ペルアルキル置換基は好ましくはペンタメチルまたはエチルテトラメチルで、アルキル基は好ましくはメチル基である請求項14に記載の物質組成物。

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

これは1987年1月30日提出の米国特許出願第011,471号の一部継続出願である。

発明の背景

本発明は、触媒として有用な物質組成物、これら触媒の製法、これら物質組成物を触媒として使用するプロセス、およびこれら触媒で製造される重合生成物に関するものである。より詳細に述べると、本発明は、触媒組成物、この触媒組成物の製法、これら触媒組成物を用いてオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する方法、およびこれらの触媒組成物で製造される重合生成物に関するものである。

オレフィン重合における可溶性チーグラナーナック触媒の使用は先行技術ではもちろんよく知られている。概してこれらの可溶性系は第IV-B族金属化合物および金属アルキル助触媒、特にアルミニウムアルキル助触媒を含む。これらの触媒の亜種は、第IV-B族金属、特にチタニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とアルミニウムアルキル助触媒とから成る亜種である。可溶性チーグラナーナック型オレフィン重合触媒のこの亜種における活性触媒種の実際の構造に関しては推測の域を出ないが、概して活性触媒種は、不安定な安定アニオンの存在下でオレフィンをアルキル化するイオンまたはその分解

ような活性触媒種を形成する配位化学を教示または示唆している一方、これらの論文のすべては、ルイス酸を含む助触媒を使用して活性イオン性触媒種を形成または安定化することを教示している。活性触媒は明らかに二つの中性成分(メタロセンおよびアルミニウムアルキル)のルイス酸-ルイス塩基反応によって形成され、中性の、見たところ不活性のアダクトと、イオン対-多分活性触媒-との間を平衡させる。この平衡の結果として、存在して活性カチオン触媒種を安定させているにちがいないアニオンに対して競争がある。もちろんこの平衡は可逆的であり、このような逆転は触媒を不活性化するのである。その上、今までに考えられた触媒系は、系に塩基性不純物があると毒性作用にさらされる。さらに、可溶性チーグラナーナック触媒系に使用するためにこれまで考えられたルイス酸の全てと書かないまでも多くは過剰移動剤であり、その結果、生成ポリマーの分子重および生成物分子重分布の効果的コントロールを阻止する。その上、これまで考えられた助触媒の全てと書かないまでも大部分は高度に自然発火性であり、その結果その使用はいくらか危険である。

上記の触媒系は、使用する第IV-B族金属がジルコニウムまたはハフニウムである場合は概して、特に活性ではない。しかしながら最近、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムおよびビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物をアルモキサンと共に用いるとき、活性

触媒であるという考え方が容認されているように見える。この理論はブレスロウ(Breslow)およびニューバーグ(Newburg)、およびロング(Long)およびブレスロウによって最初に提唱され、J. Am. Chem. Soc., 1959, 81巻、81-88 ページおよびJ. Am. Chem. Soc., 1960, 82巻、1959-1967ページの彼等の論文に記されている。彼等の論文に記されているように、種々の研究は、その活性触媒種はチタニウムアルキル錯化合物であるか、または、チタニウム化合物すなわちビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジハライド、およびアルミニウムアルキルが触媒または触媒前駆体として用いられるときそれら(チタニウムアルキル錯化合物)から誘導される種類であることを示唆した。チタニウム化合物が用いられるときイオンが存在する一すべては平衡状態であることは、ディアチコフスキー(Dyachkovskii)、Vysokomol. Soedin., 1965, 7巻114-115 ページおよびディアチコフスキー、シロヴァ(Shilova)およびシロフ(Shilov)、J. Polym. Sci., Part C, 1967, 2881-2889によっても示唆された。チタニウム化合物を用いる場合、活性触媒種がカチオン錯化合物であることは、その後アイシュ(Eisch)等(J. Am. Chem. Soc., 1965, 107巻, 7219-7221ページ)も示唆した。

先行論文は、活性触媒種がイオン対、特に金属成分がカチオンまたはその分解産物として存在しているイオン対であることを教示または示唆し、これらの文献はこの

チーグラナーナック触媒が形成されることが発見された。よく知られているように、これらの系はいくつかの明らかな長所をもっている。それらの長所としては、上記のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム触媒より著しく高い触媒活性および従来のチーグラナーナック触媒による場合に比べてより狭い分子重分布をもったポリマーの製造である。しかしながらこれらの系は、塩基性不純物が存在するときには相変らず毒性作用を受け、効率的に機能するためには、望ましくない過剰剤のアルモキサンを必要とする。その上ハフニウム含有系は、少なくともホモ重合のために用いる場合は、ジルコニウム含有系ほど活性ではない。このことはギアネッチ(Gianetti)、ニコレッタ(Nicoletti)およびマゾッチ(Mazzocchi)、J. Polym. Sci. Polym. Chem., 1985, 23巻 2117-2133ページ、によって示唆された。彼等は、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物のエチレン重合速度が、類似のビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物のそれよりも5-10倍もおそい一方、生成したポリエチレンの分子重には、二触媒間でほとんど差がなかった、と主張した。

これまでに考えられた配位触媒系のいくつかの欠点に照らして、(1)分子重および分子重分布をより良くコントロールでき、(2)活性化平衡にさらされず、(3)不都合な助触媒の使用を含まない、改良された配位系の必要性が明白であると考えられる。

発明の概要

本発明のイオン性触媒、およびこれと共に提供される改良されたオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマー重合プロセスを用いれば、先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の前述の、およびその他の欠点は避けられるか、または少くとも減少することが発見された。そこで本発明の目的は、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合に有用な改良されたイオン触媒系を提供することである。本発明の他の目的はこのような改良触媒の製法を提供することである。本発明のもう一つの目的はこのような改良触媒を用いる改良重合プロセスを提供することである。本発明の別の目的は、イオン平衡逆転を受けない改良された触媒を提供することである。本発明のまた別の目的は、生成物ポリマーの分子量および分子分布をより良くコントロールすることのできる改良触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、使用時に発火の危険性がより少ない改良触媒を提供することである。本発明のさらにもう一つの目的は、比較的狭い分子分布をもち、或る種の金属不純物を含まない、これら改良触媒を用いて製造される重合生成物を提供することである。本発明の上記およびその他の目的および利点は、この後に示される説明およびここに含まれる実施例から明らかになる。

本発明にしたがうと、前述のおよびその他の目的およ

び長所は最低二つの成分を組み合わせてつくられる触媒で、およびそれを用いることによって達成される。この成分の第一は、ルイス酸またはブレンスナード酸と結合し、それによって第IV-B族金属カチオンを与える最低一つのリガンドを含む可溶性、ビス(シクロペンタジエニル)-置換-第IV-B族金属化合物であり、第二の化合物は、プロトンを与え上記第IV-B族金属化合物の上記リガンドと非可逆的に反応して遊離の中性副産物を遊離するカチオンと、塩酸の酸素原子を含む適合性(Compatible)の非配位アニオンとから成る。この適合性非配位アニオンは安定で、かき高く、かつ不安定である。可溶性第IV-B族金属化合物は、上記リガンドがそれから遊離するとき、正式には配位数および原子価+4を有するカチオンを形成することができなければならない。第二の化合物のアニオンは、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の触媒として機能する能力を阻害することなく第IV-B族金属カチオン錯化合物を安定することができなければならないし、重合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによる置換が可能に不安定でなければならない。たとえばボックマン(Bockmann)およびウィルソン(Wilson)は、ビス(シクロペンタジエニル)-チタニウムジメチルはチトラフルオロ錯酸と反応してビス(シクロペンタジエニル)チタニウムメチルチトラフルオロ錯酸を形成する、と報告した(J.Chem.Soc.Chem.Comm.,1980,1810-1811 ページ)。

しかしながらそのアニオンは、エチレンで置換されるほど十分には不安定でない。

発明の詳細な説明

前述のように、本発明は触媒、そのような触媒の製法、そのような触媒の使用法およびそのような触媒で製造される重合生成物に関するものである。その触媒は α -オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において特に有用である。改良触媒は、形式上配位数および原子価+4を有するカチオンを形成することができる元素周期表第IV-B族金属のビス(シクロペンタジエニル)錯体である最低一つの第一化合物と、プロトンを提供することができるカチオン並びに塩酸の酸素原子を含む適合性の非配位アニオンであって、かきが大きく、不安定で、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の、 α -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する能力を阻害することなく第IV-B族金属カチオンを安定し得るアニオンから成る最低一つの第二化合物とを結合することによってつくられる。

本明細書中の元素周期表に関するすべての参照はCRCプレス社(CRC Press, Inc.)が1984年に出版し、著作権をとった元素周期表を参照している。またそのような元素周期表の族(一つまたは複数)のあらゆる参照は、この元素周期表にあらわされている族(一つまたは複数)を参照している。

本明細書に用いられている用語“適合性非配位性アニオン”は、上記カチオンに配位しないかまたは上記カチオンにごく弱く配位し、中性ルイス塩基によって置換されるほど十分不安定のままであるアニオンを意味する。用語“反応性非配位性アニオン”は、本発明の触媒系において安定アニオンとしてはたらくときに、アニオン性置換基またはその断片を上記カチオンに移すことによって中性の四配位メタロセンおよび中性酸素副産物を形成することのないアニオンを特に指す。適合性アニオンとは、最初に形成された錯化合物が分解するとき、中性または分解しないアニオンである。

本発明の改良触媒の第一化合物として有用な第IV-B族金属化合物、特にチタニウム-、ジルコニウム-およびハフニウム化合物は、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムのビス(シクロペンタジエニル)錯体である。置換して有用なチタニウム-、ジルコニウム-およびハフニウム化合物は、次の一般式によってあらわされる：

1. $(A-C_p)_2MX_2X_1$
2. $(A-C_p)_2MX_2X_1'$
3. $(A-C_p)_2ML$
4. $(C_p^*)(C_p^*)MX_2$

ここでMはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属であり； $(A-C_p)$ は $(C_p^*)(C_p^*)$ または $C_p-A'-C_p^*$ で、 C_p および C_p^* は同じかまたは異なる置換-または

未置換シクロペンタジエニル基で、ここでA'は第IV-A族元素を含む共有結合鎖橋基(bridging group)でありLはオレフィン、ジオレフィンまたはアリイン(aryne)リガンドである；X₁およびX₂はハイドライド基、1〜約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換され1〜約20の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、第IV-A族元素を含む有機メタロイド基であって有機メタロイドの有機部分に含まれるヒドロカルビル置換基の各々が独立的に1〜約20の炭素原子を含む有機メタロイド基等から成る群から独立に選択され；X'は金属原子に結合して金属サイクル(metallacycle)を形成し、ここでは金属、X'は約3〜約20の炭素原子を含む炭化水素環を形成する；Rは、これもまた金属原子に結合しているシクロペンタジエニル基の一つに1〜約20の炭素原子を有する置換基、より好ましくはヒドロカルビル置換基である。

シクロペンタジエニル基の各炭素原子は独立に、置換されていないかもしくは、ヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された置換ヒドロカルビル基、メタロイドが元素周期表の第IV-A族から選択されるヒドロカルビル置換メタロイド基、ハロゲン基等から成る群から選択される同一のまたは異なる基である。シクロペンタジエニル基の最低1箇の水素原子が置換されるのに適当なヒドロカルビルおよ

び置換ヒドロカルビル基は1〜約20の炭素原子を含み、置換および分枝アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を含む。同様にそしてX₁および/またはX₂がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基である場合、その各々は独立に1〜約20の炭素原子を含み、置換または分枝アルキル基、環状ヒドロカルビル基、アルキル置換環状ヒドロカルビル基、芳香族基またはアルキル置換芳香族基である。通した有機メタロイド基としては第IV-A族元素のモノー、ジーおよびトリー置換有機メタロイド基があり、ここでヒドロカルビル基の各々は1〜約20の炭素原子を含む。通した有機メタロイド基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミル等がある。

本発明の改良触媒の製造に用いられるビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物の例証的だが制限的でない例は、ジヒドロカルビル置換ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペ

ンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(n-トリル)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(p-トリル)等；(モノヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(i-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(i-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ベンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペ

ンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(i-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(i-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(ベンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム二水素化物等；(ポリヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ジメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(トリメチルシク

ロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(テトラメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(テトラメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(ペルメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(ペルメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(エチルテトラメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(インデニル) (シクロペンタジエンル) およびビス(インデニル) ジルコニウム ジメチル、(ジメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(トリメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(テトラメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(テトラメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(ペルメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(ペルメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(エチルテトラメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(インデニル) (シクロペンタジエンル) およびビス(インデニル) ジルコニウム 二水素化合物

クロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(トリフルオロメチルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリフルオロメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物等；遷移置換-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえばビス(シクロペンタジエンル) (トリメチルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル) (トリフェニルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル) [トリス(ジメチルシリル) シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル) [ビス(メシチル) シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル) (トリメチルシリル) (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル) (トリメチルシリル) (ベンジル) 等；(配位-シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえばメチレン-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、エチレン-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、ジメチルシリル-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチルメチレン-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、エチレン-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、ジメチルシリル-ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物等；ジルコナサイクル、た

等；(金属ヒドロカルビル-置換シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえば(トリメチルシリルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチルシリルシクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチルゲルミルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチル錳シクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチル錳シクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチル鉛シクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチル鉛シクロペンタジエンル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチルシリルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチルシリルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(トリメチルゲルミルシクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(トリメチル錳シクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチル錳シクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物、(トリメチル鉛シクロペンタジエンル) (シクロペンタジエンル) およびビス(トリメチル鉛シクロペンタジエンル) ジルコニウム 二水素化合物等；(ハロゲン置換-シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえば(トリフルオロメチルシ

たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル) ジルコナ シクロブタン、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル) ジルコナ シクロペンタン、ビス(シクロペンタジエンル) ジルコナインダン等；オレフィン、ジオレフィンおよびアリン(aryne) リガンド置換ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえばビス(シクロペンタジエンル) (1,8-ブタジエン) ジルコニウム、ビス(シクロペンタジエンル) (2,5-ジメチル-1,3-ブタジエン) ジルコニウム、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル) (ベンジン) ジルコニウム等；(ヒドロカルビル) (ハイドライド) ビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえばビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム (フェニル) (ハイドライド)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウム (メチル) (ハイドライド) 等；およびシクロペンタジエンル基上の置換基が金属に結合しているビス(シクロペンタジエンル) ジルコニウム 化合物、たとえば(ペンタメチルシクロペンタジエンル) (テトラメチルシクロペンタジエンルメチレン) ジルコニウム 水素化合物、(ペンタメチルシクロペンタジエンル) (テトラメチルシクロペンタジエンルメチレン) ジルコニウム フェニル等である。

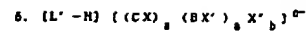
例証的ビス(シクロペンタジエンル) ハフニウムおよびビス(シクロペンタジエンル) チタニウム化合物の同様なリストを作成ことはできたが、そのリストは、ビス

(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物に関して示したリストとほとんど同じであるから、そのようなリストは完全な開示には必要ないと思われる。しかし熟練せる当業者は、上記のいくつかのビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物に相当するビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物およびビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物は知られていないことに気がついている。したがってこれらの化合物のリストは少なくなるであろう。本発明の触媒組成物に有用なその他のビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物およびその他のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム化合物、並びにその他のビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物は熟練せる当業者には勿論明らかである。

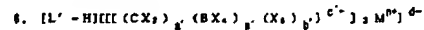
本発明の触媒の製造において第二の成分として有用な化合物は、プロトンを提供することのできるブレンステッド酸であるカチオンと、複数の酸素原子を含む、比較的大きく、二成分を組み合わせたとき生成する活性触媒種を安定させることができる適合性アニオンとから成り、上記アニオンは、オレフィン、ジオレフィン、およびアセチレン性不飽和基質またはその他の中性ルイス塩基、たとえばエーテル、ニトリル等によって置換されるほど十分に不安定である。概して、本発明の触媒の製造において有用な第二の化合物は、次の一般式の一つによってあらわされるいかなる化合物であってもよい。

ル基、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウム基、ホスフェニウム基、3個までの水素原子が、1～約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフェニウム基等のいずれかである；B、C、M、Hはそれぞれ、酸素、炭素、遷移金属および水素である；X₁、X₂、X₃はハイドライド基、ハライド基、1～約20個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換され、1～約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機メタロイドの有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20個の炭素原子を含む、金属が元素周期表の第IV-A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立に選択される基である；a'およびb'は≥0の同じか異なる整数である；c'は≥2の整数；a' + b' + c'は4から約8までの偶数の整数である；m'は6から約12までの整数；nは2c' - n = dとなるような整数で、dは≥1の整数である。

本発明の触媒組成物の第二の成分として用いられる第二化合物の例証的な、だが非制限的な例は、アンモニウム塩、たとえばアンモニウム1-カルバドデカボレート(carbadodecaborate) (以下に列挙するアンモニウムカ



ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは、3個までの水素原子が1～約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20個までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウムカチオン、ホスフェニウム基、3個までの水素原子が1～約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフェニウム基等のいずれかである；BおよびCはそれぞれ酸素および炭素である；X、X'およびX''は、ハイドライド基、ハライド基、1～約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1～約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20個の炭素原子を含む金属が元素周期表の第IV-A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立に選択される基等である；aおよびbは≥0の整数である；Cは≥1の整数である；a + b + cは2から約8までの偶数の整数である；mは5から約22までの整数である。



ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは3個までの水素原子が1～約20個の炭素原子を含むヒドロカルビ

チオンのための例証的だが非制限的の対向イオンとして1-カルバドデカボレートを用いる)；モノヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、エチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、プロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、イソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、アニリニウム1-カルバドデカボレート、(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；ジヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばジメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジイソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、ジフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；トリヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばトリメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、N,N-ジメチルアニリニウム1-カルバドデカボレート、N,N-ジエチルアニリニウム1-カルバドデカボレート等である。

式8に相当する第二化合物の例証的だが制限的でない例は〔以下に列挙するアニオンの例証的だが制限的でない対合イオンとしてトリ (n-ブチル) アンモニウムを用いる〕、アニオンの塩、たとえばビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ノナボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ウンデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕デカクロロデカボレート、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ドデカクロロドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-トリメチルシリル -1-カルバデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ジブプロモ -1-カルバドデカボレート等；ボランおよびカルボラン錯化合物およびボランおよびカルボランアニオンの塩、たとえばデカボラン (14)、1,8-ジカルバウンデカボラン (15)、2,7-ジカルバウンデカボラン (15)、ウンデカハイドライド -1,8-ジメチル-1,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド -1,8-ジメチル -2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカボレート (14)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 8-カルバデカボレート (15)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 7-カルバウンデカボレート (15)、トリ

(n-ブチル) アンモニウム 1,8-ジカルバウンデカボレート (15)、トリ (n-ブチル) アンモニウム 2,9-ジカルバウンデカボレート (15)、トリ (n-ブチル) アンモニウムドデカハイドライド -8-メチル 1,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド 8-エチル -1,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド -8-ブチル -1,9-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド -8-アリル -1,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウムウンデカハイドライド -8-トリメチルシリル -1,8-ジカルバウンデカボレート、トリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカハイドライド -4,8-ジブプロモ -1-カルバウンデカボレート等；ボランおよびカルボランおよびボランおよびカルボランの塩、たとえば4-カルバノナボラン (14)、1,8-ジカルバノナボラン (15)、8,9-ジカルバデカボラン (14)、ドデカハイドライド -1-フェニル -1,8-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド -1-メチル -1,8-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド -1,8-ジメチル -1,8-ジカルバノナボラン等。

式8にしたがう第二の化合物の例証的だが非制限的な例は〔以下に列挙するアニオンの例証的だが非制限的な対合イオンとしてトリ (n-ブチル) アンモニウムを用いる〕、金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえばトリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイ

ドライド -1,8-ジカルバノナボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド -1,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (鉄酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド -1,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド -1,8-ジカルバウンデカボレート) ニッケレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ウンデカハイドライド -1,8-ジカルバウンデカボレート) キュブレート (銅酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ウンデカハイドライド -1,8-ジカルバウンデカボレート) アウレート (金酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ノナハイドライド -1,8-ジメチル-1,8-ジカルバウンデカボレート) フェレート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウムビス (ノナハイドライド -1,8-ジメチル -1,8-ジカルバウンデカボレート) クロメート (クロム酸塩) (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (トリブプロモオクタハイドライド -1,8-ジカルバウンデカボレート) コバルテート (III)、トリ (n-ブチル) アンモニウム ビス (ドデカハイドライドジカルバドデカボレート) コバルテート (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ドデカハイドライドドデカボレート) ニッケレート (III)、トリス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド -1-カルバウ

ンデカボレート) クロメート (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド -1-カルバウンデカボレート) マンガネート (IV)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド -1-カルバウンデカボレート) コバルテート (III)、ビス〔トリ (n-ブチル) アンモニウム〕ビス (ウンデカハイドライド -1-カルバウンデカボレート) ニッケレート (IV) 等である。代表的ホスフェニウム化合物の同様なリストも例証的第二化合物として記すことができるが、簡単にするために、上記アンモニウム-および置換アンモニウム塩に相当するホスフェニウム-および置換ホスフェニウム塩を本発明の第二化合物として用いることができることだけをつけ加えておく。

概して、そして上に確認された大部分の第一化合物は上に確認された大部分の第二化合物と結合して活性オレフィン重合触媒を生成することができるが、連続重合法にとっては最初に形成された金属カチオンか、またはその分解産物かのどちらかが比較的安定なオレフィン重合触媒であることが重要である。アンモニウム塩を用いるとき、第二化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。第二化合物の酸性度が、必要なプロトン移動を容易にするために十分大きい (第一化合物に比較して) ことも重要である。反対に、金属錯化合物の塩基性も、必要なプロトン移動を容易にするために十分大きくなければならない。減る種のメタロセン化合

物一例証的だが制限的でない例としてビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルを用いる一は、最も強いブレンステッド酸以外のすべてとの反応に抵抗する。したがってここに記載の触媒を形成するための第一成分としては適していない。概して、水性溶液によって加水分解され得るビス（シクロペンタジエニル）金属化合物は、ここに記載の触媒を形成する第一成分として通していると考えられる。

本発明の活性触媒を形成するための所望のカチオンと安定化イオンとの組み合わせに関して注意しなければならないことは、活性触媒を作るために組み合わせる二つの成分は、アニオンがモノマーまたはその他の中性リユイス塩基によって確實に置換されるように選ばなければならない、ということである。これは、シクロペンタジエニル炭素原子上の置換、並びにアニオンそのもののへ置換に起因する立体障害によって行われる。ペルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル金属化合物および／またはかさ高の第二成分の使用は概ね所望の組み合わせを阻止しない、そして実際に、概してより不安定なアニオンを与える。それからさらに、ペルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル基から成る金属化合物（第一成分）は、未置換シクロペンタジエニル基を含む金属化合物に比べてより広い範囲の第二化合物と共に効果的に用いられる。実際、ペルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル基を含む第一の化合物は、概して、より大きい

アニオンとより小さいアニオン両方を含む第二成分と組み合わせる用いるときに有効である。しかしながらシクロペンタジエニル基上の置換基の量および大きさが減るにつれて、より有効な触媒がより大きいアニオンを含む第二化合物で得られる。たとえば、上記の式5に包含されるもの、および式5でより大きい m 値をもつもの。これらの場合、式5に包含される第二化合物を用いるとき $a + b + c = 2$ であるのがより好ましい。 $a + b + c = 4$ またはそれ以上の偶数の整数である第二化合物は、その後、生成金属カチオンと反応してその化合物を触媒的に不活性にする脱性 $B-H-B$ 部分を有する。

概してその触媒は二つの成分を適当な溶媒中で約-100℃〜約100℃の温度範囲で結合させることによってつくられる。その触媒を用いて、2個から約18個の炭素原子をもつ α -オレフィンおよびアセチレンの不飽和モノマーおよび4〜約18個の炭素原子を含むジオレフィンをそれだけでまたは組み合わせで重合できる。 α -オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和のモノマーをその他の不飽和モノマーと組み合わせる重合するためにもその触媒は用いられる。概して重合はこの種のモノマーの重合のための先行技術において公知の条件で行われる。触媒系は、もしその成分が直接重合プロセスに加えられ、適当な溶媒または希釈剤が上記重合プロセスに用いられるならば、そのままの場所（in situ）で形成されることは当然である。しかしながら触媒を重

合段階に加える前に、別の段階でその触媒を形成することが好ましい。触媒は自然発火性の種類を含まないが、触媒成分は水分および酸素の両方に敏感であり、窒素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性環境でとり扱ったり移したりすべきである。

上記のように本発明の改良触媒は、概して通した溶媒または希釈剤中でつくられる。通した溶媒または希釈剤としては、オレフィンの重合において溶媒として有用な、先行技術で公知のいかなる溶媒でもよい。そこで、通した溶媒は、必ずしも制限的ではないが、直鎖および分岐鎖の炭化水素、たとえばイソブタン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等；環式および脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタン等、および芳香族およびアルキル置換芳香族化合物、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等である。通した溶媒としては、従来のチーグラウーナック重合触媒が用いられるとき重合溶媒としてこれまでは有用でなかった塩基性溶媒、たとえばクロロベンゼン、ジクロロメタンおよび塩化プロピルも含まれる。

発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、本発明の改良触媒の製造に用いられる二化合物が通した溶媒または希釈剤中で結合するとき、第二化合物のカチオン（プロトン）の全部または一部が金属含有（第一）成分上の置換基の一つと結合すると考えられる。第一の

成分が上記の一般式1のそれに相当する式を有する場合、中性の化合物が遊離し、それは溶液中に残るか、ガスとして放出される。この点に関して、第二化合物のカチオンがプロトンで、金属含有（第一）化合物の X_1 が X_2 が水素化物（hydride）である場合は、水素ガスが遊離することに注目しなければならない。同様に、第二化合物のカチオンがプロトンで、 X_1 が X_2 がメチル基である場合、メタンがガスとして遊離する。第一成分が一般式2、3または4のそれに相当する式を有する場合には、金属含有（第一）成分上の置換基の一つはプロトン化されるが、概して置換基は金属から遊離しない。金属含有（第一）成分；第二成分カチオンの比が約1：1またはそれ以上になるのが好ましい。第二化合物のカチオンの共役塩基（conjugate base）は、もしそのような部分が残っているならば、溶液中に残っている中性化合物かまたは形成された金属カチオンとの錯化合物である、ただしカチオンは概して、中性共役塩基と金属カチオンとの結合が弱い、または存在しないように、選択される。こうして、この共役塩基の立体的かきが増えるにつれて、それは活性触媒を妨害することなく簡単に溶液中に残る。たとえば、第二化合物のカチオンがアンモニウムイオンであるならば、このイオンは水素原子を遊離し、それはその後水素原子がカチオンであった場合のように反応してガス状水素、メタン等を形成し、カチオンの共役塩基はアンモニアとなる。同じようにして、第二化合物のカ

チオンが、本発明において必要であるように最低1箇の水素原子を含むヒドロカルビル置換アンモニウムイオンであった場合、その水素原子は、水素がカチオンである場合と同じように反応し、カチオンの共役塩基はアミンとなるだろう。さらに、第二化合物のカチオンが本発明に必要であるように最低1箇のプロトンを含むヒドロカルビル置換ホスフォニウムイオンである場合、カチオンの共役塩基はホスホンとなる。

特定の理論によってしばられたくないが、金属含有(第一)成分が第二成分と反応したとき、触媒製造に用いられる第二成分にはじめから含まれていた非配位性アニオンは、形式的には配位数3、 $\alpha + 4$ 価を有する金属カチオンかまたはその分解生成物と結合し、安定させる、と考えられる。そのカチオンおよびアニオンは、触媒が1つ以上のオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーとそれだけで、または1つ以上の他のモノマーと一緒に接触するときまで、このように結合したままである。上に記載のように、第二化合物に含まれるアニオンは、オレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって速かに置換され、重合を容易にするように、十分不安定でなければならない。

上に記載のように、上に列挙した大部分の第一化合物は上に列挙した大部分の第二化合物と結合して活性触媒、特に活性な重合触媒を生成する。しかしながら実際の活

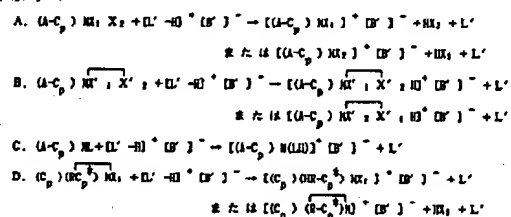
性触媒種は、それを分離し、その後安定するためには必ずしも十分安定ではない。その上、そして最初の金属カチオンの多くが比較的安定である一方、最初に形成された金属カチオンは分解して、活性重合触媒種かまたは触媒的に不活性な種類を与えることが明らかになった。しかし大部分の分解産物は触媒的に活性である。発明者は特定の理論によってしばられることを望んでいないが、活性分解産物を含む、まだ分離されていない活性触媒種は、分離され完全に特徴づけられた活性触媒種と同じ種類のものであるが、少なくとも、触媒として機能するために必要な構造、たとえば反応性金属-炭素結合を保持する、と考えられる。

特定の理論によって、しばられたくないが上述したように、シクロペンタジエニル基上の置換の程度および性質が、特に活性なオレフィン重合触媒を形成するために必要な安定化アニオンの大きさを定めるといことも考えられている。この点に関して、メタロセンカチオン中のシクロペンタジエニル基上の置換基の数が5から0に減るにつれて、与えられるアニオンはだんだん不安定になる。こうして、メタロセンカチオンのシクロペンタジエニル基上の置換基の数が5から0へ減るにつれて、より大きいまたは反応性のより小さいアニオンを用いて、確實に不安定にし、特に活性な触媒種を形成せしめなければならない。

前述のことに従えば、安定な、分離可能、特徴づけ可

能のオレフィン重合触媒は、ビス(ベルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルトリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)または7,8-ジカルバウンデカボラン(13)と一緒にし、反応させることによって作られる。安定な、分離可能なオレフィン重合触媒は、ビス(エチルテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルトリ7,8-ジカルバウンデカボラン(13)と結合させることによって作られる。これらの場合の各々において、安定な重合触媒は、反応体を約-100℃〜約300℃の範囲内の温度で通した溶媒または溶剤剤に加えることによってつくられた。発明者が入手し得るあれやこれやの情報に基づくと、分離可能の、特徴づけ可能な重合触媒は、ビス(ベルヒドロカルビル置換シクロペンタジエニル)金属化合物を上記に列挙した一つ以上の第二化合物と結合させることによって得られることが明らかであるように見える。また、活性だが分離不能の重合触媒は、各シクロペンタジエニル基上にも数より少ないヒドロカルビル置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物を、プロトン供与性のカチオンと、メタロセンカチオンを安定させることができ、重合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって置換されるほど十分不安定なアニオンを含む本発明の範囲内の適切な第二化合物、特により大きいアニオンをもつ第二化合物と反応させるときにも得られる。

生ずる化学反応を、以下に記載される一般式を参照して示す:



上記の反応式において、文字A〜Dは、有用なメタロセン化合物のための一般式と組み合わせる数字1〜4にそれぞれ相当する。B'は上の式5および6に概略示される一般式に一致する適合性イオンをあらわす。4つの群のメタロセンの各々の、N,N'-ジメチル-アニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルト(III)との反応を、溶液¹H NMRまたは¹³C NMRスペクトロスコーピーによって試験した。どの場合にも、上に概略示したものと一致する生成物が認められた。

概して、本発明の方法によって形成される安定な分離可能な触媒は溶媒から分離され、その後の使用のために保存されてもよい。しかしながら、分離されない触媒は、最後にオレフィン重合に用いられるまで、概ね溶媒として保存される。或いは、本発明の方法によってつくられる触媒はいずれもその後の使用のために溶媒として保持されるか、製造後直接、重合触媒として使用される。そ

の上、そして上記のように、触媒は、個々の成分を混合容器に通すことによってそのままの場所で作られてもよい。その容器中で触媒成分は接触し、反応して本発明の改良触媒を生成する。

概して、そして上記のように、本発明の改良触媒は、従来のチーグラ-ナック触媒について先行技術で知られる条件で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで、またはその他のオレフィンおよび/またはその他の不飽和モノマーと組み合わせで重合させる。本発明の重合プロセスでは、分子量は、触媒濃度、重合温度、および重合圧力の関数であるように見える。概して、本発明の触媒で製造されるポリマーは、水素またはその他の連鎖停止剤のない空気中で製造されるときは、末端不飽和を含む。

本発明の触媒で製造されるポリマー生成物には、アルミニウム、マグネシウム塩化物等のチーグラ-ナック遊離触媒で製造されるポリマーに認められるいくつかの腐蝕金属は、もちろんない。本発明の触媒で製造されたポリマー生成物は、アルミニウムアルキルのような金属アルキルを含むより一般的なチーグラ-ナック触媒で製造したポリマーよりも広範囲に適用されるはずである。

発明の好ましい実施例

本発明の好ましい実施例において、重合触媒は第IV-B族金属の一つのビス(シクロペンタジエニル)化合物、

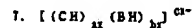
ここで、

B、C、H、M Zはそれぞれ酸素、炭素、水素および遷移金属；a xは0から2までの整数；b xは0から2までの整数；c xは2または3；m xは9から11までの整数；a x + b x + c x = 4；n xおよびd xはそれぞれ2と2、または3と1である。

アンモニウムカチオンの三置換基の各々は、同じかまたは異なる低級アルキル-またはアリール基である。低級アルキルとは、1個から4個までの炭素原子を含むアルキル基を意味する。式1によってあらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルがトリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレートと結合して、最も好ましい触媒を生成する。式8であらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルが1,8-ジカルバウンデカボラン(18)と、結合して、最も好ましい触媒を生成する。式9によってあらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-または-ハフニウムジメチルがN,N-ジメチルアニリニウムビス(1,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)と結合して最も好ましい触媒を生成する。本発明の好ましい実施例では触媒を作るのに用いる二成分が約0度〜約100度の温度範囲で結合する。

もっとも好ましくは、二つが独立的に置換された、または置換されないシクロペンタジエニル基および二つの低級アルキル置換基または二つの水素化物を含むビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム、またはビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物を、以下に記載のもの一つと結合させることによって得られる：

(1) 次の一般式を満足するボランまたはカルボランの三置換アンモニウム塩：



ここで：

B、CおよびHはそれぞれ酸素、炭素、水素；

a xは0か1；c xは1か2；a x + c x = 2；b xは10から12までの整数。

(2) 次の一般式を満足するボランまたはカルボランアニオンの三置換アンモニウム塩、または中性ボランまたはカルボラン化合物。



ここで：

B、C、Hはそれぞれ酸素、炭素および水素；

a yは0から2までの整数；b yは0から3までの整数；c yは0から3までの整数；a y + b y + c y = 4；m yは9から18までの整数。

(3) 次の一般式を満足する金属ボランまたは金属カルボランアニオンの二置換アンモニウム塩。



それら成分は、好ましくは芳香族炭化水素溶液中で、最も好ましくはトルエン中で結合する。約10秒から約60分までの範囲の公称保持時間は、本発明の好ましい、および最も好ましい触媒を作るには十分である。

本発明の好ましい、そして最も好ましい実施例においては、形成直後の触媒を用いて1週間またはそれ以上の低級α-オレフィン、特にエチレンおよびプロピレン、最も好ましくはエチレンを約0度から約100度までの温度範囲で、約15psig(1.05 kg/cd)〜約800psig(85kg/cd)の範囲内の圧力で重合する。モノマーは公称保持時間、約1〜約60分の間重合条件下に保持され、触媒は、溶媒または稀释剤1リットルあたり約10⁻³〜約10⁻¹モルの範囲内の濃度で用いられる。

こうして本発明およびその好ましい、および最も好ましい実施例を広く説明したが、同じことは次の実施例を参照することによってさらに明らかになる。しかし、実施例は説明の目的のためにのみ示されるのであって、発明を制限するものでないことは当然である。活性触媒を分離し、確認する実施例では、分析は固体状態の¹³C NMRスペクトロスコーピーおよび溶液¹H NMRスペクトロスコーピーによって行った。

実施例 1

この実施例において、活性オレフィン重合触媒は、1.0 gのビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルを50mlトルエン中で結合させ、

それから0.82gトリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)を加えることによって作られ、分離された。混合物を室温で80分間攪拌し、溶液を最初の容量の半分になるまで蒸発させ、ペンタンを、曇り点まで加えた。一晩-20℃で冷却した後、黄色固体を採取し、ペンタンで洗い、乾燥した。活性触媒の収量は0.75gであった。この生成物の一部を分析し、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)メチル(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ジルコニウムとして確認された。

実施例 2

この実施例では、1.2gのビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルを100mlペンタンに溶かし、それから、0.38gの7,8-ジカルバウンデカボラン(13)を含むトルエン溶液5mlを滴下して加えることによって、活性オレフィン重合触媒を作った。溶液から明黄色の固体が沈殿した。30分後、固体を採取し、ペンタンで洗い、乾燥した。生成物の収量は0.95gであった。生成物の一部を分析し、実施例1で生成した同じ活性触媒であるビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)メチル(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ジルコニウムとして確認された。

実施例 3

この実施例では、0.425gのビス(エチレテトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルを

反応器から排出させ、反応器を開けた。生成した線状ポリエチレンの収量は74.8gであった。

実施例 5

この実施例では、再び、実施例2で生成した触媒の一部でエチレンを重合した、すなわち触媒75mgを100mlクロロベンゼンに溶かし、それを窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと流し込んだ、攪拌できる鋼鉄製1リットルオートクレーブに移した。オートクレーブを150psig(10.5kg/cm²)エチレンで加圧し、40℃で攪拌した。20分後、反応器から排出し、反応器を開けた。生成した線状ポリエチレンの収量は3.8gであった。

実施例 7

この実施例では、80mgビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルおよび35mg1,2-ジカルバウンデカボラン(13)を20mlジクロロメタンに溶解することによってその場所で生成した活性触媒でエチレンを重合した。それから大気条件下でエチレンを溶液中に1分間よくよくと通し、そのスラリーをその後過剰のエタノールに注入した。生成したポリエチレンを採取し、水とアセトンで洗い、乾燥した。ポリエチレン収量は1.5gだった。

実施例 8

この実施例では、トルエン(5ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル(48mg)をオクタデカボラン(22)(20mg)と反応させる

80mlのペンタンに溶解し、0.125gの7,8-ジカルバウンデカボラン(13)を含むトルエン溶液5mlを滴下して加えることによって活性オレフィン重合触媒が作られた。溶液から明黄色固体が沈殿した。15分後、固体を採取し、ペンタンで洗い、乾燥した。生成物の収量は0.502gだった。生成物の一部を分析し、ビス(エチレテトラメチルシクロペンタジエニル)メチル(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ジルコニウムと確認した。

実施例 4

この実施例では、実施例2で生成した触媒の一部を用いてエチレンを重合した、すなわち、この触媒50mgを100mlトルエンに溶かし、その触媒溶液を窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと流し込んだ、攪拌できる鋼鉄製1リットルオートクレーブに移した。そのオートクレーブを300psig(21kg/cm²)エチレンで加圧し、80℃で攪拌した。30分後、反応器から排出させ、反応器を開けた。生成した線状ポリエチレンの収量は22.95gであった。

実施例 5

この実施例では、実施例3で生成した触媒でエチレンを重合した、すなわちこの触媒50mgを100mlトルエンに溶解し、その触媒溶液を窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと吹き込んだ、攪拌できる鋼鉄製1リットルオートクレーブに移した。オートクレーブを400psig(28kg/cm²)エチレンで加圧し、40℃で攪拌した。1時間後、

ことによって活性触媒を作った。かなり多量のガス放出があった。エチレンをその溶液に1分間通すと、溶液は熱くなった。バイアルを開け、アセトンを加えるとポリマーが沈殿し、それを採取してアセトンで洗い、乾燥した。分離されたポリマーの収量は0.32gであった。

実施例 9

この実施例では、serus-capped丸底フラスコ中で、トルエン(50ml)中でビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチル(40mg)をトリ(n-ブチル)アンモニウム トリデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート(30mg)と反応させることによって活性触媒を製造した。その溶液は無色から橙黄色になった。エチレンを1分間その溶液に通すと、その溶液は熱くなり、ポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 10

この実施例では、ヘキサジェウテリオベンゼン1ml中で50mgビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウム ジメチルと40mgトリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレートを結合させ、その溶液をNMRチューブに入れるという方法で、活性触媒がNMRチューブ中で製造された。その後、¹H NMRスペクトロスコピーによって原材料の消失が認められた、そして原料が消失したとき、エチレンをNMRチューブに注入した。固体ポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 11

この実施例でも、ヘキサジウテリオベンゼン 1 ml 中に 100mg ビス [1,3-ビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエニル] ジルコニウム ジメチルおよび 80mg トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカルボレートを加え、それからその溶液を NMR チューブに入れるという方法で、活性触媒が NMR チューブ中で製造された。

¹H NMR スペクトラムで原料の消失が認められた。原料のジルコニウム化合物が全部消失したとき、エチレンをチューブに注入し、固体ポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 12

この実施例でも、ヘキサジウテリオベンゼン 1 ml 中に 100mg (ペンタメチルシクロペンタジエニル) [1,3-ビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエニル] ジルコニウム ジメチルおよび 10mg トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカルボレートを溶かし、それからその溶液を NMR チューブ中に入れることによって、活性触媒を NMR チューブ中に形成した。¹H NMR スペクトラムによって原料の消失を追跡し、原料ジルコニウム化合物の全部が消失したときエチレンをチューブに注入した。その後固体のエチレンポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 13

この実施例では、serum-capped バイアル中で、トルエン 7 ml 中で 80mg ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチルおよび 50mg ビス [トリ (n-ブチル) アンモニウム] ドデカボレートを懸濁させるこ

とによって活性触媒を製造した。混合すると、懸濁液は無色から黄緑色に変わった。エチレンを 30 秒間溶液を通すと、溶液が温くなるにつれて白色ポリマーが生成した。バイアルをあげ、ポリマーをエタノールで沈殿させた。ポリエチレンの収量は 0.12g であった。

実施例 14

この実施例では serum-capped バイアルに入れたトルエン (5 ml) 中でビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル (45mg) をトリ (n-ブチル) アンモニウム ウンデカヒドライド 1-カルバウンデカルボレート (10mg) と反応させることによって活性触媒が製造された。溶液は無色から黄色に変わった。エチレンを 80 秒間溶液を通すと、溶液は熱くなり、ポリマーが沈殿した。

実施例 15

この実施例では、serum-capped バイアル中でトルエン 5 ml に 80mg ビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチルおよび 80mg N,N-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカルボレート) コバルテート (III) を懸濁させることによって、活性触媒を作った。黄色溶液はガス放出と共に複紫色に変わった。エチレンを 30 秒間溶液を通すと、溶液はかなりの熱を放出して深紫色になり、粘稠になった。バイアルを開け、固体をエタノールで沈殿させた。これを 10% 苛性ソーダ水溶液、エタノール、アセトンおよびヘキササンで洗った。ポリエ

チレンの収量は 0.41g であった。

実施例 16

この実施例では、serum-capped バイアルに入れたトルエン (10ml) 中でビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル (40mg) を N,N-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカルボレート) フェレート (III) と反応させることによって活性触媒を製造した。エチレンを溶液を通すと、混合物は熱くなり、ポリマーが生成した。バイアルを開け、内容物をアセトンで稀釈した。それから伊通し、乾燥した。分離したポリマーの収量は 0.33g であった。

実施例 17

この実施例では、serum-capped 丸底フラスコに入れたトルエン (50ml) 中でビス (ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチル (40mg) をトリ (n-ブチル) アンモニウムビス (7,8-ジカルバウンデカルボレート) ニッケレート (III) (45mg) と反応させることによって活性触媒を作った。エチレンを 1 分間溶液を通した。ポリマーが溶液から沈殿するにつれて溶液は熱くなった。フラスコを開けて内容物をアセトンで稀釈した。固体ポリマーを伊取し、アセトンで洗い、乾燥した。分離ポリマーの収量は 0.48g であった。

実施例 18

この実施例では、ゴム隔膜をかぶせた 250ml 丸底フラスコ中の 100ml トルエンに、100mg ビス (メチルシクロ

ペンタジエニル) ジルコニウム ジヒドライドおよび 180mg N,N'-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカルボレート) コバルテート (III) を懸濁することによって活性触媒をつくった。エチレンを 10 分間、溶液を通した。フラスコを開け、内容物をヘキササンに注入し、伊別し、乾燥した。ポリマー収量は 2.93g であった。

実施例 19

この実施例では、ゴム隔膜でキャップをした 100ml 丸底フラスコ中のトルエン 50ml に 105mg ビス [1,3-ビス (トリメチルシリル) シクロペンタジエニル] ジルコニウム ジメチルおよび 80mg N,N-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカルボレート) コバルテート (III) を懸濁することによって活性触媒をつくった。エチレンを 10 分間溶液を通した。フラスコを開け、内容物をエタノール中に注ぎ、蒸発させた。ポリマーの収量は 2.7g であった。

実施例 20

この実施例ではゴム隔膜でキャップした 100ml 丸底フラスコに入れたトルエン 50ml 中で、50mg ビス (シクロペンタジエニル) ジルコニウム ジメチルおよび 80mg N,N-ジメチルアニリニウムビス (7,8-ジカルバウンデカルボレート) コバルテート (III) を攪拌することによって活性触媒をつくった。エチレンをその溶液を通すと、1 分間は明らかな反応は認められなかったが、その後、顕著な

凝濁を見ることができた。10分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで稀釈し、蒸発させた。ポリマーの収量は1.9gであった。

実施例 21

この実施例では、隔膜でキャップした (sopus-capped) 丸底フラスコに入れたトルエン50ml中で88gビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルを80mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、30秒後に顕著な凝濁があらわれ、溶液は熱くなった。10分後、溶液をアセトンに注入し、ポリマーを伊別し、乾燥した。線状ポリエチレンの収量は2.2gであった。

実施例 22

この実施例では、serus-cappedバイアルに入れたトルエン5mlビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルを45mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、ポリマーが生成し、混合物は熱くなった。1分後、バイアルを開け、内容物をアセトンでうすめて、伊別した。線状ポリエチレンの収量は0.85gであった。

実施例 23

この実施例では、トルエン稀釈剤中でエチレンと1-ブ

テンを共重合させた。そのためには、50mgビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび45mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)からそのまゝの場所ですくられた触媒を含むトルエン溶液15mlを、窒素気流下で、あらかじめ窒素を流し込んだ、乾燥、無酸素トルエン400mlを含む1リットル、ステンレス鋼製オートクレーブに加えた。1-ブテン(200ml)をそのオートクレーブに加え、それをさらに120psig(7.18kg/cm²)のエチレンで圧をかけた。オートクレーブを50℃で30分間操作し、それから冷やし、(ガスを)排出させた。内容物を空気流下で乾燥した。分離したポリマーの重量は44.7gであった。ポリマーの融点は117℃で、赤外スペクトロスコピーによる分析の結果、1000炭素原子あたり、約17のエチル分枝があることがわかった。

実施例 24

この実施例では、70mgビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび45mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を含む触媒-トルエン溶液50mlを、あらかじめ窒素を流し込んだ、400ml乾燥、無酸素トルエンを含む1リットル-ステンレス鋼製オートクレーブに、窒素気流下で加えるという方法で、エチレンと1-ブテンをトルエン稀釈液中で共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーブに加えた、それをさらに120psig(7.18kg/cm²)エチレンで加圧した。オートクレーブを50℃で20分間操作し、その後冷やし、排出させた。内容物を空気流下で乾燥した。分離ポリマーの収量は75.1gであった。ポリマーの融点は109℃で、赤外スペクトロスコピーによる分析は、炭素原子100個につき約29のエチル分枝があることがわかった。

実施例 25

この実施例では、serus-capped丸底フラスコに入れた15mlトルエン中で88g 1-ビス(シクロペンタジエニル)チタン-8-ジメチル-シラシクロブタンおよび88mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。溶液は、エチレンを通すと固くなった。10分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを伊別し、エタノールおよびアセトンで洗い、乾かした。分離ポリエチレンの収量は0.09gであった。

実施例 26

この実施例では、serus-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で、81mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム-8-ジメチルシラシクロブタンおよび87mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、溶液は徐々に温かくなった。15分後、びんを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを伊別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリマーの収量は1.87gであった。

開け、内容物をエタノールで稀釈した。沈澱を伊別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は1.41gであった。

実施例 27

この実施例では、serus-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で82mg 1-ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム-8-ジメチルシラシクロブタンおよび88mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通すと、ポリマーが沈澱し、溶液は熱くなった。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールでうすめた。ポリマーを伊別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は1.54gであった。

実施例 28

この実施例では、serus-cappedびんに入れたトルエン50ml中で87gビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム(2,8-ジメチル-1,3-ブタジエン)および88mg N,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(Ⅲ)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通すと、溶液は徐々に温かくなった。15分後、びんを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを伊別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリマーの収量は1.87gであった。

実施例 29

この実施例では、serum-cappedびんに入れた50mlトルエン中で40mgビス（シクロペンタジエニル）ハフニウム（2,8-ジメチル-1,3-ブタジエン）を43mg N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通した、溶液は30秒以内に凝縮した。20分後びんを開け、内容物をエタノールで希釈した。固体ポリマーを浮かし、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.43gであった。

実施例 30

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で55mg（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（テトラメチル-エタ¹-メチレン-エタ⁵-シクロペンタジエニル）ジルコニウムフェニルおよび45mg N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通すと、ほとんど同時にポリマーが生成し、多量の熱が放出された。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで希釈した。沈殿物を浮かし、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレン収量は0.55gであった。

実施例 31

この実施例では、serum-cappedびんに入れたトルエン

50ml中で80mg（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（テトラメチルシクロペンタジエニルメチレン）ハフニウムベンジルおよび60mg N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを10分間その溶液を通した。溶液が温かくなるにつれてポリマーが沈殿した。びんを開け、内容物をエタノールで希釈した。固体ポリマーを浮かし、アセトンで洗い、乾かした。分離したポリエチレンの収量は0.92gであった。

実施例 32

この実施例では、10mlトルエン中で0.42gビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ハフニウムジメチルを0.08g N,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅲ）と反応させることによってエチレンを重合した。この溶液の一部（0.4ml）をイソパール（Isopar）の3000パール（1059kg v/cd）の圧力下で、エチレンで1500パール（1530kg v/cd）に加圧されたオートクレーブに注入し、180℃に加熱した。5秒後、オートクレーブから内容物を出した。重量平均分子量144,000、分子量分布2.9をもつ線状ポリエチレン（2.1g）が分離された。

本発明を、その特別の実施態様を参照して記述し、説明したが、熟読せる当業者は、ここに必ずしも説明されていない変更にも同じことが有効であることを理解でき

る。この理由から、本発明の真の範囲を定める目的のためには、添付の特許請求の範囲のみを参照すべきである。

手続補正

昭和63年12月7日

特許庁長官 殿

- 1 事件の表示
国際出願番号 PCT/US88/00222
- 2 発明の名称
触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス
- 3 補正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク
- 4 代理人
住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号
相互永田町ビルディング 8階 電話 581-9371
氏 名 (7101) 弁護士 山崎 行造
同 所
氏 名 (8821) 弁護士 生田 哲郎
同 所
氏 名 (7603) 弁護士 木村 博
同 所
氏 名 (9444) 弁護士 竹中 俊子
- 5 補正命令の日付
昭和 年 月 日
- 6 補正の対象
タイプ印刷により浄化した明細書及び請求の範囲の翻訳文。
- 7 補正の内容
別紙のとおり



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION PCT/US 88/00212		
CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IN ORDER TO INDICATE TECHNICAL CLASSIFICATION, "CLASSIC USE" according to International Patent Classification (IPC) or to some national classification other than IPC		
IPC ¹ : C 08 F 4/64 ; C 08 F 4/76 ; C 08 F 10/00 ; C 07 F 17/00		
IN FILING RESEARCHER		
Classification System :	International Classification Number :	
IPC ² :	C 08 F ; C 07 F	
Descriptive text of the invention may be inserted here In the event that such descriptive text is inserted in the body of the form		
1. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ³		
Class No. 1	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the nature of the document	Patent or other No.
A	Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1986, M. Bochmann et al.: "Synthesis and insertion reactions of cationic alkylbis(cyclopentadienyl)titanium complexes", pages 1410-1411 see the whole abstract cited in the application	1
A	EP, A, 0200151 (MITSUBI PETROCHEM) 8 November 1986 see the whole document cited in the application	1
A	US, A, 3231593 (W. HAFNER et al.) 25 January 1966 see claims; column 3, line 71 - column 7, line 7; examples	1

¹ Special categories of cited documents: <ul style="list-style-type: none"> "A" documents: published or deposited copies of the art which are not considered to be of particular interest "B" documents: documents not published or deposited in the international filing phase "C" documents: documents which should be brought to attention of the examiner in order to avoid a possible error of interpretation of the invention "D" documents: references to the international filing phase of the invention "E" documents: references to the international filing phase of the invention "F" documents: references to the international filing phase of the invention "G" documents: references to the international filing phase of the invention "H" documents: references to the international filing phase of the invention "I" documents: references to the international filing phase of the invention "J" documents: references to the international filing phase of the invention "K" documents: references to the international filing phase of the invention "L" documents: references to the international filing phase of the invention "M" documents: references to the international filing phase of the invention "N" documents: references to the international filing phase of the invention "O" documents: references to the international filing phase of the invention "P" documents: references to the international filing phase of the invention "Q" documents: references to the international filing phase of the invention "R" documents: references to the international filing phase of the invention "S" documents: references to the international filing phase of the invention "T" documents: references to the international filing phase of the invention "U" documents: references to the international filing phase of the invention "V" documents: references to the international filing phase of the invention "W" documents: references to the international filing phase of the invention "X" documents: references to the international filing phase of the invention "Y" documents: references to the international filing phase of the invention "Z" documents: references to the international filing phase of the invention 		
2. SUMMARY		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
14th April 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st Document in the International Phase:		
19 MAY 1988		
International Filing Agency		
Date of the 1st		

Patent documents cited in research papers	Publications date	Patent family number(s)	Publication date
EP-A- 0200351	05-11-86	JP-A- 61221207 US-A- 4704491 JP-A- 62121710	01-10-86 03-11-87 02-08-87
US-A- 3211591		None	

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正の掲載

昭和63年特許願第501758号(特表平 1-501950号、平成 1年 7月 6日発行公表特許公報)については特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int.Cl.	特許 記号	庁内整理番号
C08F 4/642	MFG	8319-4J
C07F 17/00		9155-4H
C08F 10/00		

明細書中特許請求の範囲を次のように訂正する。

「特許請求の範囲」

1. 次の一般式



によってあらわされ、

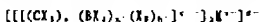
ここで、Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属で、(A-Cp)は(Cp)(Cp^{*})またはCp-A'-Cp^{*}で、CpとCp^{*}は同じかまたは異なる置換-または未置換のシクロペンタジエニル基で、A'は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基であり、X₂はハイドライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、B'は次の一般式



ここで、BおよびCはそれぞれ酸素および炭素；

X、X'およびX''はハイドライド基、ハライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立に選択される基で；

aおよびbは≥0の整数で；cは≥1の整数；a+b+cは2から約8までの偶数の整数；mは5から約22までの範囲の整数；および



ここで、B、CおよびMはそれぞれ酸素、炭素および遷移金属；X₂、X₃およびX₄はハイドライド基、ハライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立に選択され；a'およびb'は同じか異なる≥0の整数；c'は≥2の整数；a'+b'+c'は4から約8までの偶数の整数；m'は6から約12までの整数；nは2c'-n-n-dとなるような整数；dは≥1の整数である；

のうちの一つの式によってあらわされる適合性非配位性アニオンである化合物を含む物質組成物。

2. (A-Cp)がビス(ペルアルキル置換-シクロペンタジエニル)で、Xがアルキル基で；B'が(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンダリボレート)で、Mがジルコニウムであり、ペルアルキル置換シクロペンタジエ

特許庁長官 殿

平成 7年 1月 27日



1 事件の表示

昭和63年特許願第501758号

2 発明の名称

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテンツ・インク

4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

相互永田町ビルディング 8階

電話 3581-9371

氏 名 (7101) 弁理士 山 崎 行 造

同 所

氏 名 (7003) 弁理士 木 村 博

5 拒絶理由通知の日付

平成 年 月 日

6 補正の対象

請求の範囲。

7 補正の内容

別紙のとおり。

ニル基の各アルキル基が独立にC₁-C₂₀アルキル基で、アルキル群はC₁-C₂₀アルキル基で、ペルアルキル置換基は好ましくはペンタメチルまたはエチルテトラメチルで、アルキル基は好ましくはメチル基である請求項1に記載の物質組成物。

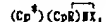
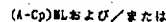
3. (a) 適した溶媒または希釈剤中で、プロトンと反応できる最低一つの置換基を含むビス(シクロペンタジエニル)金属化合物から成り、前記金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低一つの第一化合物および、プロトンを与えることができるカチオンと、複数の酸素原子を含む、かさ高で不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することができるアニオンとから成る最低一つの第二化合物を一緒にし、

(b) 第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが前記金属化合物に含まれる前記置換基と反応するのに十分な時間、段階(a)で接触を保持し、

(c) 段階(b)からの直接生成物として、または1つまたはそれ以上の前記直接生成物の分解産物として、活性触媒を回収する。

段階(a)から成る、触媒の製法。

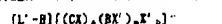
4. 前記ビス(シクロペンタジエニル)金属化合物が次の一般式によって表され：



ここで、Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属；(A-Cp)は(Cp)(Cp^{*})またはCp-A'-Cp^{*}で、CpおよびCp^{*}は同じかまたは異なる置換または未置換のシクロペンタジエニル基で、任意に2箇の独立に置換された、または置換されない基であり；A'は第IV-A族の元素を含む共有結合架橋基であり；Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアリールリガンドである；X₂およびX₃はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、任意に

2箇の低級アルキル置換基または2箇のハイドライド、有機メタロイド基等から成る群から独立に選択され、X' および X'' は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここでは金属、X' および X'' は約8乃至約20の炭素原子を含む炭化水素環を形成し、Rは、やはり金属原子に結合したシクロペンタジエニル基の一つの上にある置換基である。請求項3に記載の方法。

5. 前記第二化合物が、次の一般式



ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスフォニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって3箇までの水素原子が置換された置換ホスフォニウム基等であり、BおよびCはそれぞれ酸素および硫黄であり、X、X' および X'' はハイドライド基、ハライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立に選ばれる基であり、a および b は ≥ 0 の整数で、c は ≥ 1 の整数；a + b + c = 2から約8までの偶数の整数；m は5〜約22の範囲の整数である；および/または

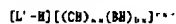


ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された置換ホスフォニウム基等であり、B、C、M、およびHはそれぞれ酸素、炭素、遷移金属および水素であり、X、X' および X'' はX、ハイドライド基、ハライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立に選ばれる；a' および b' は同じ異なる ≥ 0 の整数であり、c' は ≥ 2 の整数；a + b' + c' = 4から約8までの偶数の整数；m' は8から約18までの整数；n は2 a' - n = d となるような整数；d は ≥ 1 の整数である、の中の一つによってあらわされる請求項3または請求項4に記載の方法。

6. 段階(a)の接触が約-100℃〜約300℃までの範囲の温度で、好ましくは0〜

45,000psig(0-28471kg/cm²)の圧力下で行われる請求項3乃至5のいずれかに記載の方法。

7. 第二化合物が一般式

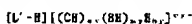


によってあらわされ

ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された、任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された置換ホスフォニウム基等であり、B、CおよびHはそれぞれ酸素、炭素、および水素で、a x は0か1で、c x は2か1であり、a x + c x = 2；b x は10から12までの整数である、請求項3乃至6のいずれかに記載の方法。

8. 前記第二化合物がビス（トリ（n-ブチル）アンモニウム）ドデカボレートおよびトリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバウンデカまたは1-カルバドデカボレートから成る群から選択され、前記第一化合物がビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム ジメチル、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（シクロペンタジエニル）ジルコニウム ジメチル、および「1,3-ビス（トリメチルシリル）シクロペンタジエニル」ジルコニウム ジメチルから成る群から選択される請求項7に記載の方法。

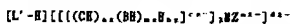
9. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ：



ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは、3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された、任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり、B、C、Hはそれぞれ酸素、炭素および水素で、a y は0から2までの整数；b y は0から3までの整数；c y は0から3までの整数；a y + b y + c y = 4；そしてm y は9から18までの整数である、請求項3から請求項6までのいずれかに記載の方法。

10. 前記第二化合物がトリ（n-ブチル）アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレートおよびトリ（n-ブチル）アンモニウムトリデカハイドライド-7-カルバウンデカボレートから成る群から選択され、この場合第一化合物が好ましくはビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム ジメチルであり、かつ/またはL' - HがH⁺、より好ましくは7,8-ジカルバウンデカボレート(12)またはオクタデカボレート(22)であり、この場合任意に前記第一化合物がビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム ジメチルおよびビス（エチルトリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム ジメチルから成る群から選択される請求項9に記載の方法。

11. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ：



ここで、L' - HはH⁺、アンモニウムまたは3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、または3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり、B、C、HおよびMはそれぞれ酸素、炭素、水素および遷移金属であり、a s は0から2までの整数；b s は0から2までの整数；c s は2か3；m s は9から11までの整数；a s + b s + c s = 4；n s および d s はそれぞれ2と2、または3と1である、請求項3乃至請求項6のいずれかに記載の方法。

12. 前記第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウムビス（ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート）コバルテート（Ⅱ）であり、かつ/または前記第一化合物が-ビス（シクロペンタジエニル）チタナ-8-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス（シクロペンタジエニル）ジルコナ-3-ジメチルシラシクロブタン、および1-ビス（シクロペンタジエニル）ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタン、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウム（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）およびビス（シクロペンタジエニル）ハフニウム（2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン）、（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（チトラメチルシクロペンタジエニルメチレン）ジルコニウムフェニルおよび

び（ペンタメチルシクロペンタジエニル）（チトラメチルシクロペンタジエニルメチレン）ハフニウムベンジルから成る群から選択され；または第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウム ビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）ニッケレート（Ⅲ）およびN,N-ジメチルアニリニウム ビス（7,8-ジカルバウンデカボレート）フェレート（Ⅳ）でこの場合好ましくは第一化合物がビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウム ジメチルである請求項11に記載の方法。

13. 2乃至約18の炭素原子を含むα-オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和化合物を、単独で、または1種類またはそれ以上のモノマーと組み合わせ、重合する方法であって、

(a) 約-100℃から約300℃までの範囲内の温度、約0から約45,000psig(0-28471 kg/cm²)の範囲内の圧力で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを、単独で、または1種類かそれ以上のモノマーと組み合わせる相対な相対、溶液または希釈剤中で、請求項3乃至12のいずれかに記載の方法によって、あらかじめ製造した、或いはその場で製造した触媒と、重合の開始触媒と、

(b) 段階(a)の接触を少くとも上記オレフィンの一部が重合するのに十分な時間継続し；

(c) ポリマー生成物を回収する

段階からなる重合方法。

14. 請求項3乃至請求項12のいずれかに記載の方法により製造される触媒。

15. 請求項13の方法にしたがって製造されるポリオレフィン。

16. 第IV-B族金属の加水分解可能なビス（シクロペンタジエニル）金属化合物または触媒的に活性なその分解生成物から誘導されたカチオン、および複数の炭素原子を含む重合中にオレフィン、ジオレフィン、および/またはアセチレン性不飽和モノマーで置換されるのに十分なほど不安定である安定化アニオンを含むイオン性重合触媒。